

**NAPHTHALATE POLYESTER FIBER AND ITS PRODUCTION**

**Patent number:** JP4194021  
**Publication date:** 1992-07-14  
**Inventor:** NAGAI AKIHIKO; others: 01  
**Applicant:** TEIJIN LTD  
**Classification:**  
- **international:** D01F6/62; D02J1/22  
- **european:**  
**Application number:** JP19900323077 19901128  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP4194021**

**PURPOSE:** To obtain the subject fiber, excellent in strength, elastic modulus, etc., with high toughness and suitable as tire cords, belt materials, etc., by polymerizing ethylene naphthalate as a principal component to a specific intrinsic viscosity.

**CONSTITUTION:** The objective fiber is obtained by polycondensing (A) naphthalene-2,6-dicarboxylic acid with (B) ethylene glycol. The aforementioned fiber contains  $\geq 90\text{mol}\%$  ethylene 2,6-naphthalate and has  $\geq 0.65$  intrinsic viscosity,  $\geq 9.0\text{g/de}$  strength,  $\geq 210\text{g/de}$  elastic modulus and  $\geq 26.0$  silk factor.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願

⑫ 公開特許公報(A) 平4-194

⑬ Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成4年(1992)
D 01 F 6/62	3 0 6 T	7199-3B	
	3 0 1 G	7199-3B	
D 02 J 1/22	J	9047-3B	
// D 02 G 3/48		9047-3B	

審査請求 未請求 請求項の数 4

⑮ 発明の名称 ナフタレートポリエステル繊維およびその製造法

⑯ 特 願 平2-323077

⑰ 出 願 平2(1990)11月28日

⑱ 発 明 者 永 井 明 彦 大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社  
センター内

⑲ 発 明 者 黒 田 俊 正 大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社  
センター内

⑳ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 白 井 重 隆

明 細 書

1. 発明の名称

ナフタレートポリエステル繊維およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン-2, 6-ナフタレート単位を90モル%以上含み、極限粘度が0.65以上のナフタレートポリエステル繊維であって、強度が9.0 g/den以上、弾性率が210 g/den以上、かつシルクファクターが26.0以上であるナフタレートポリエステル繊維。

(2) 強度が9.6 g/den以上、弾性率が230 g/den以上であって、かつシルクファクターが26.0以上である請求項1記載のナフタレートポリエステル繊維。

(3) エチレン-2, 6-ナフタレート単位を90モル%以上含みかつ極限粘度が0.70以上のナフ

0.050以下として巻取り、巻き取った糸を熱延伸工程に供給し、150～170℃の熱供給ローラと170～200℃の第1ローラ間で全延伸倍率の80%以上の倍率延伸を行い、引き続き第1段延伸ローラ設けた加熱プレートを210～240℃の1段延伸ローラと220～245℃の第2ローラ間で第2段延伸を行ったもの、第1ローラと非加熱の巻取りローラとの間での制限収縮を行うことを特徴とするナフタレートポリエステル繊維の製造法。

(4) 加熱プレートの温度が入り側から出側つれて高温となる請求項3記載のナフタレートポリエステル繊維の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高強度、高弾性率でかつ高

特開平4-194021

の製造法に関する。

〔従来の技術〕

従来、高強度ナフタレートポリエステル繊維に関しては、特公昭55-1371号公報に記載されているように、特定の延伸条件で延伸、熱処理を行った場合には、最高10.3 g/d eまで高強度化できることが知られている。これらの場合、糸の伸度は5.1~5.5%と極めて低伸度であり、強度(g/d e) × √伸度(%)にて定義されるシルクファクターは20~23.5にすぎない。このような低伸度の糸をタイヤコードやベルト材用に捻糸して使用すると、いわゆる強力利用率が低いため、低強力コードしか得られず、ナフタレートポリエステル繊維の性能を充分発揮することができない。

また、特開昭50-16739号公報には、紡速7,500 m/分にて高速紡糸を行って別種の結晶形を有する繊維を得ているが、その伸度は9.5%であり、シルクファクターも25.0と比較的良好ではあるが、強度は8.1 g/d eの

低強度レベルに留まっている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、高強度でかつ高タフネスなナフトポリエステル繊維およびその製造法をすること、特にタイヤコードやベルト材の好適な原料繊維およびその製造法を提供する目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、エチレン-2,6-ナフタレート単位を90モル%以上含み、極限粘度が0.1以上、かつシルクファクターが26.0以上、かつナフタレートポリエステル繊維であるナフタレートポリエステル繊維である。

本発明のナフタレートポリエステル繊維とするナフタレートポリエステルは、ポリ(エチレン-2,6-ナフタレート)単位の90モル%以上がエチレン-2,6-ナフタレート単位であるポリエステルである。

10モル%以下の割合で適当な第3成分を含む共重合体であってもよい。一般に、ポリエチレン-2,6-ナフタレートは、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸またはその機能的誘導体を触媒の存在下で適当な反応条件の下に重合せしめることによって合成される。この場合、ポリエチレン-2,6-ナフタレートの重合完結前に適当な1種または2種以上の第3成分を添加すれば、共重合ポリエステルが合成される。適当な第3成分としては、(a)2個のエステル形成官能基を有する化合物；例えばシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸；シクロプロパンジカルボン酸、シクロブタンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；ジフェニルエー

とのカルボン酸；グリコール酸、p-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸などカルボン酸；プロピレングリコール、トングリコール、ジエチレングリコール、テレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、p-キシリコール、1,4-シクロヘキサジメタビスフェノールA、F、p'-ジフェノール-1,4-ビス(β-ヒドロキシエベンゼン)、2,2-ビス(p-β-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリアルキル、p-フェニレンビス(ジメチルキタン)などのオキシ化合物、あるいは機能的誘導体；前記カルボン酸類、オキシ酸類、オキシ化合物類またはその機能的誘導される高重合度化合物などや、(b)1

特開平4-19402

を有する化合物、例えばグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなども重合体を実質的に線状である範囲内で使用可能である。

また、前記ポリエステル中に二酸化チタンなどの熱消剤やリン酸、亜リン酸およびそれらのエステルなどの安定剤が含まれていてもよいことはいうまでもない。

本発明のナフタレートポリエステル繊維は、その延伸糸の極限粘度が0.65以上、好ましくは0.7~1.0である。本発明という極限粘度は、ポリマーをフェノールとオルトジクロロベンゼンとの混合溶媒（容量比5:4）に溶解し、35℃で測定した粘度から求めた値である。極限粘度が0.65未満では、高強度・高タフネスな糸質の繊維は得られない。なお、極限粘度が1.0を超えるような繊維は、紡糸工程性が不良となり易く、実用上望ましくない。

本発明のナフタレンポリエステル繊維は、高強度で高タフネスであり、特にタイヤコードやベルト材の補強用に好適な繊維であり、その強度が

9.0 g/de以上、好ましくは9.5以上、弾性率が210 g/de以上、好ましくは230~260 g/deであって、かつファクター（強度（g/de）×√弾性率）26.0以上、好ましくは26.5~3ある。

強度が9.0 g/de未満では、タイヤなどの産業用資材として用いた場合強力な耐久性が劣ってくる。

また、弾性率が210 g/de未満ではラジアルタイヤのベルト材として用いた性能が劣ってくるほか、高弾性率が得らうナフタレートポリエステル繊維の特性を発揮することができない。

さらに、シルクファクターが26.0、然糸工程をへてコード化する際の労力低く、耐久性が劣ったタイヤコードしか得

このようなナフタレートポリエステルエチレン-2,5-ナフタレート単位を%以上含むかつ極限粘度が0.6以上の

ートポリエステルを、紡糸速度120~1,200 m/分、紡糸ドラフト20~250で溶解紡糸するとともに、未延伸糸の複屈折率を0.050以下として巻取り、巻き取った未延伸糸を熱延伸工程に供給し、150~170℃の加熱供給ローラと170~200℃の第1段延伸ローラ間で全延伸倍率の80%以上の倍率で第1段延伸を行い、引き続き第1段延伸ローラの直後に設けた加熱プレートで210~240℃とし、第1段延伸ローラと220~245℃の第2段延伸ローラ間で第2段延伸を行ったのち、第2段延伸ローラと非加熱の巻取りローラとの間で2~5%の制限収縮を行うことによって得ることができる。

本発明の製造法に用いられるナフタレートポリエステルは、極限粘度が0.70以上のものである。極限粘度が0.70未満では、高強度で高タフネスな糸質の良好な繊維が得られない。

本発明のナフタレートポリエステル繊維は、

帯域を通過せしめて遅延冷却したのち、で冷却固化せしめる。次いで、油剤を付与、紡糸速度を120~1,200 m/ドラフトを20~250、かつ複屈折率を0.050以下として巻き取る。

紡糸速度が1,200 m/分を超えるれる未延伸糸のΔnが大となり延伸性が

一方、紡糸速度が120 m/分未満で糸の安定性が低下し、糸切れの発生につ

紡糸ドラフトは、紡糸巻取り速度と紡糸速度の比として定義されるが、具体的に〔1〕から求めた。

$$\text{紡糸ドラフト} = \frac{\pi D^2 V}{4 W} \quad \dots$$

（式中、Dは口金の孔径、Vは紡糸巻取りWは単孔当たり体積吐出量を示す。）

紡糸ドラフトが250を超えると、Δnが大きくなり、紡糸工程性が低下する。一方

特開平4-194021

$\Delta n$ が0.050を超えると、延伸性が低下し高強度、高タフネス繊維が得られない。

このようにして得られた未延伸糸の熱延伸方法について、次に説明する。

すなわち、本発明の延伸は、少なくとも2段の延伸工程と最終段での制限熱収縮工程とからなる。

まず、第1段延伸は、150～170℃の加熱供給ローラで熱収縮工程に入る直前までの、すなわち最終延伸工程までの延伸倍率の80%以上の延伸を行う。延伸温度が150℃未満では予熱が不十分であり、無理に引っ張る結果となり、全延伸倍率も低い値に留まる。一方、該ローラ温度が170℃を超えると、延伸時に結晶化が起こり、全延伸倍率が低い値に留まる。

また、第1段延伸の延伸倍率が最終延伸工程までの延伸倍率の80%未満では、到達強度や到達弾性率が低く、しかもシルクファクターで表されるタフネスが低い繊維しか得られず、本発明で特定する糸質の繊維は得られない。

次いで、第2段延伸は170～220℃の第1

段延伸ローラと210～240℃の加熱を組合せて行う。加熱プレートの温度は延伸ローラ温度よりも高温とするのが好

第1段延伸ローラの温度が170℃未満第2段延伸温度が低過ぎ、高倍率延伸一方220℃を超えるとまだ配向性が充第1段延伸を結晶化で構造を固定化して延伸倍率が低い値にとどまる結果となる

加熱プレートの温度が210℃未満では温度同様、第2段延伸温度が低過ぎ、伸がでない。一方、240℃を超えると温度が高過ぎ繊維が融着し、断糸する場ほか、断糸に到らずとも繊維が損傷を受け低下する。

加熱プレートの温度は一定温度でもより側から出側になるにつれて高温となる温タイプの温度勾配つきの加熱プレートましい。

なお、加熱プレートの代わりに、糸温210～240℃となるように、210

でに設定された加熱オープンなどの使用も可能である。

この第2段延伸で、通常、第1段延伸の残りの延伸を実施する。第2段延伸をさらに多段に分けて行うのは、適性な条件を取れば好ましいことではあるが、工業的には設備費の面などからの制約が伴うので、実質上、延伸は2段で行う。

3段以上の多段延伸を行う際には、延伸条件としては、後段になるにつれて温度を上昇させることがポイントである。

加熱ローラに続いて加熱プレートを設置するのが延伸性の点から好ましい。発明者らの基礎検討の結果では、ナフタレートポリエステル繊維の延伸張力は比較的低い値とすることが肝要である。

通常、ポリエチレンテレフタレート繊維は、多段延伸時の後段での延伸張力は2.5～3.0g/denに耐えるが、ナフタレートポリエステル

レートを設置し、延伸張力を低下させる伸性の向上に寄与する。

引き続き、第2段の延伸ローラと非取りローラ間で最終段の制限熱収縮を行

第2段延伸が行われた繊維の結晶化するため、第2段延伸ローラの温度は加熱温度より高温であることが好ましく、220～245℃である。第2段延伸温度が220℃未満では、熱セットの効がなくシルクファクターが低下し、一方170℃を超えると糸糸に熱劣化の傾向が認められ低下してくる。

この時の制限収縮の度合いは、2～5%必要がある。ナフタレートポリエステル糸は、発明者らの検討によると2～5%縮下では強度は殆ど低下せず、弾性率10%であり、伸度がアップしてくるのでシ

特開平4-194021

弾性率の低下が大きく好ましくない。

〔実施例〕

以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

なお、強度および伸度はJIS L-1070により測定した。また、弾性率は岩本製作所製粘弾性測定器“スペクトロメーター”を用いて室温10Hzで測定した動的弾性率(E')を用いた。

実施例1～6、比較例1～6

極限粘度0.83のポリエチレン-2、6-ナフタレート穿孔数48ホール、孔径0.40mmの内形紡糸孔を有する紡糸口金からポリマー温度312℃で溶解紡糸する際、紡糸口金の下部に設けられた長さ30cm、330℃の加熱筒を通過せしめたのち、長さ300mmにわたって相対湿度65%、温度25℃の冷却風にて冷却固化させた。

冷却固化した糸条は、オイリングローラで油剤を付与したのち、500m/分にて巻き取った。

この時ドラフトは52であり、未延伸糸の繊度は1260de、撓屈折率は0.011であった。

この未延伸糸を1%のプリテンションのち、加熱供給ローラ(FR)と第1段ローラ(1R)間にて第1段延伸(倍率DR1)を行い、次いで第1段延伸ローラ(加熱)とに設置した加熱プレート(HP、70℃)として第1段延伸ローラと第2段延伸ローラ間にて第2段延伸(倍率DR2)を実施。さらに、制限熱収縮工程として第2段ローラ(加熱)と非加熱の巻き取りローラ(W)収縮処理(収縮倍率DR3)を行って1分にて巻き取った。この時、ローラおよびプレートの表面温度、各段の延伸倍率、全(TDR)、延伸調子、および得られた糸物性を第1表に示す。

(B)

第1表

	延伸温度*					延伸倍率				延伸調子	延伸糸物性			
	FR (℃)	1R (℃)	HP入 (℃)	HP出 (℃)	2R (℃)	DR1 (倍)	DR2 (倍)	DR3 (倍)	TDR (倍)		強度 (g/den)	伸度 (%)	弾性率 (g/den)	シルク クタ
比較例1	140	180	220	230	225	4.00	1.10	0.970	4.27	不良	6.84	9.8	170	2
実施例1	155	180	220	230	225	5.00	1.19	0.970	5.77	良好	9.39	8.5	225	1
比較例2	155	180	220	220	225	4.00	1.40	0.970	5.43	やや不良	8.34	8.3	185	2
実施例2	165	180	220	220	225	5.00	1.14	0.970	5.53	良好	9.07	8.8	215	2
比較例3	175	180	220	220	225	4.70	1.12	0.970	5.10	やや不良	8.26	8.8	190	2
比較例4	155	225	230	230	225	3.00	1.10	0.970	5.33	やや不良	8.45	9.2	185	2
比較例5	155	180	220	220	225	5.00	1.19	0.985	5.83	良好	9.44	6.9	250	2
実施例3	155	180	230	220	225	5.00	1.19	0.960	5.71	良好	9.15	9.0	210	2
比較例6	155	180	220	220	225	5.00	1.19	0.945	5.62	良好	8.95	9.5	195	2
実施例4	155	190	230	230	235	5.00	1.21	0.970	5.86	良好	9.62	8.6	240	2
実施例5	155	180	220	235	240	5.00	1.23	0.970	5.97	良好	10.20	8.8	245	3
実施例6	155	190	220	240	243	5.00	1.21	0.970	5.86	良好	9.80	9.0	235	2
比較例7	155	180	243	243	247	5.00	1.16	0.970	5.63	やや不良	8.73	8.4	200	2
比較例8	155	180	220	220	247	5.00	1.16	0.970	5.63	良好	8.81	8.6	205	2

特開平4-19402

実施例7～9、比較例9～12

極限粘度0.83のポリエチレン-2, 6-ナフタレート穿孔数48ホールの円形紡糸孔を有する紡糸口金からポリマー温度312℃で溶融紡糸する際、紡糸口金の下部に設けられた長さ30cm、330℃の加熱筒を通過せしめたのち、長さ300cmにわたって相対湿度65%、温度25℃の冷却風にて冷却固化させた。

冷却固化した糸糸は、オイリングローラで油剤を付与したのち、一旦ボビンに巻取り、延伸に供した。この時、吐出量、口金口径および紡糸（巻取り）速度を変化させて紡糸した結果を第2表に示す。

延伸温度条件は、実施例1の条件を用いた。

なお、第2表には実施例1も併せて示す。

(以下余白)

第2表

	紡糸条件					延伸倍率				延伸糸物性			
	穿孔当たり吐出量 (cc/分)	孔径 (mm)	紡糸速度 (m/分)	ドラフト	$\Delta n$	DR1 (倍)	DR2 (倍)	DR3 (倍)	TDR (倍)	強度 (g/den)	伸度 (%)	弾性率 (g/den)	シタ
実施例1	1.22	0.40	500	52	0.011	5.00	1.19	0.970	5.77	9.39	8.5	225	
比較例9	0.30	0.40	90	38	0.0019	6.00	1.16	0.970	6.75	7.96	8.5	190	
実施例7	0.36	0.40	150	52	0.0036	6.30	1.14	0.970	6.97	9.26	8.7	220	
実施例8	1.74	0.40	870	63	0.020	4.40	1.12	0.970	4.78	9.40	8.4	230	
実施例9	2.08	0.40	1200	73	0.048	3.80	1.12	0.970	4.13	9.06	8.3	215	
比較例10	2.08	0.40	1500	91	0.075	3.60	1.12	0.970	3.91	7.70	8.0	195	
比較例11	0.40	0.25	150	18	0.0031	紡糸糸切れ発生				-	-	-	
比較例12	0.87	0.60	870	283	0.033	紡糸糸切れ発生				-	-	-	

特開平4-194621 (

〔発明の効果〕

本発明は、特にクイヤコードやベルト材の補強用に好適な、高強度で高タフネスなナフタレートポリエステル繊維を提供することができる。

特許出願人 帝 人 株式会社

代理人 弁理士 白 井 重 隆